

(3)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-090907

(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 06-225345

(71)Applicant : NEW OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1994

(72)Inventor : SAITO SHUJI

KAMIYA MASAHIRO

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain good image quality even under any humidity condition by constituting a gloss layer of white pigment and adding at least one of a specific alkyl phosphate and salts thereof to an outside coating layer containing an unsaturated org. compd. as a non-reactive lubricant.

CONSTITUTION: In a thermal recording material high in value added such as video printer paper, a thermal color forming layer is provided on at least the single surface of a base material. The gloss layer formed on the thermal color forming layer or an intermediate layer consists of an outside coating layer containing white pigment and an unsaturated org. compd. cured by the irradiation with electron beam and an inside coating layer based on the same unsaturated org. compd. and the outside coating layer is obtained by the peeling from a molding surface having high smoothness. In this case, at least one of alkyl phosphate having a 14 or more C alkyl group and salts thereof is added to the outside coating layer as a non-reactive lubricant. The thermal color forming layer is based on an electron donating leuco dye, an org. acidic substance and an adhesive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-90907

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/ 18 . 1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-225345

(22) 出願日 平成6年(1994)9月20日

(71) 出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 斉藤 修二

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(72) 発明者 神谷 昌博

東京都江東区東雲1丁目10番6号 新王子

製紙株式会社東京商品研究所内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【目的】 画質が良好で高い光沢と写像性を有すことに加えて優れたプリント特性を有する感熱記録体を提供する。

【構成】 基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に形成する光沢層が白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を含有する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面から剥離して得る感熱記録体において、該外側塗工層に非反応性の滑剤として炭素数14以上のアルキル基を有するアルキルリン酸エステル又はその塩類の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録体。

【効果】 画質が良好で高い光沢と写像性を有すことに加えて優れたプリント特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に形成する光沢層が白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を含有する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面から剥離して得る感熱記録体において、該外側塗工層に非反応性の滑剤として炭素数14以上のアルキル基を有するアルキルリン酸エステル又はその塩類の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感熱記録体に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、画質が良好で、高い光沢、写像性を有する記録画像が得られることに加えて優れたプリント特性を有するものである。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録体は、一般に紙、合成紙、またはプラスチックフィルム等からなる支持体の片面上に、電子供与性ロイコ染料のような無色または淡色の発色性物質と、電子受容性のフェノール化合物のような有機酸性顔色剤と、接着剤とを主成分として含む感熱発色層を設けたものであって、これら発色性染料と顔色剤とを熱エネルギーによって反応させて発色記録画像をえることができる。このような感熱記録体は、記録装置がコンパクトでしかも安価であり、かつ保守が容易であることなどの利点を有し、ファクシミリや自動券売機、科学計測機の記録用媒体としてだけでなく、POSラベル、CAD、CRT医療画像用等の各種プリンター、プロッターの出力媒体として広く使用されている。

【0003】 その中で記録画像の均一性、高解像度が必要なCRT医療計測用の画像プリンター及び、寸法安定性、細線記録に必要なCADプロッターには複層構造を有する合成紙や、必要に応じて無機顔料を含有する2軸延伸した熱可塑性樹脂フィルムが使用されている。一方、ビデオプリンター用紙等の高付加価値感熱記録体には高画質に加え、高い光沢、写像性を有することが要望されている。ただし、記録画像の均一性、解像度といった画質に加え、高い光沢、写像性を有するためには、基材の地合、クッション性等に加えて感熱記録体最表面層を高平滑にする必要がある。

【0004】 感熱記録体の最表面層を高平滑にするには、例えば、特開昭62-279980号公報に提案されているような紫外線、電子線により硬化する塗料を使用する方法がある。しかし、この方法では、硬化時の収縮により表面にさざ波状模様が生じるため、高い光沢は得られても高い写像性を得ることができず、品質的に不十分であった。本発明者らは、このような問題について

鋭意検討を重ねた結果、感熱記録体に光沢層を設ける場合、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする塗料を、基材感熱発色層上もしくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層上に塗工し、高い平滑表面を有する成型面と圧着させた後、電子線により硬化させるか、あるいは該成型面上に該塗料を塗工し、基材感熱発色層もしくは中間層を感熱発色層上に設けた場合は中間層と貼り合わせた後、電子線により硬化させ、その後該成型面を剥離させることで、該成型面の有する高い平滑性を電子線により硬化された光沢層表面に転写させ、硬化収縮に伴うさざ波状模様が全くなく高い光沢と写像性を付与することができることを見だし、さきに特願平5-202039号明細書として出願した。

【0005】 ところが、感熱記録体最表面層を高平滑にすると、最表面層と感熱記録ヘッドとの接触面積が増えることにより、感熱記録ヘッドの走行跡あるいは感熱記録ヘッドが最表面層を削りその削り粕が感熱記録ヘッドに付着することによって生じる印字障害が顕著になることに加えて、高湿時に感熱記録ヘッドと最表面層が粘着しやすくなることにより走行不良が生じる等、高平滑にすることに対する技術的課題が指摘された。

【0006】 そのため、本発明者らはその解決方法として、光沢層が白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を特定量配合する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面から剥離する方法を見出し、さきに特願平5-291552号明細書として出願した。しかし、上記の如く、外側塗工層中に白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を特定量配合することにより、硬化塗膜の硬度と強靱性を向上させることによっても、30℃、85%RH以上の高湿環境においては印字障害、走行不良等が未だ不十分であり改善が必要であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来の感熱記録体の有する上記問題点を解消し、高い光沢、写像性を有することに加え、低湿度から高湿度までいかなる環境条件においても画質が良好で優れたプリント特性を有する感熱記録体を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち本発明は、基材の少なくとも片面上に感熱発色層を設け、該感熱発色層上に必要に応じて中間層を設けた後、該感熱発色層又は該中間層上に形成する光沢層が白色顔料と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を含有する外側塗工層と、電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物を主成分とする内側塗工層からなり、かつ外側塗工層は高平滑を有する成型面

から剥離して得る感熱記録体において、該外側塗工層に非反応性の滑剤として炭素数14以上のアルキル基を有するアルキルリン酸エステル又はその塩類の少なくとも1種を含有することを特徴とする感熱記録体に存する。

【0010】本発明で使用する基材は、ポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料を加熱混練し、ダイから押し出し、縦方向に延伸したものの両面にポリオレフィン系樹脂と白色無機顔料からなるフィルムを片面当たり1～2層積層し、横方向に延伸して半透明化あるいは不透明化して製造される合成紙、及びポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂単独又は混合物を加熱混練し、ダイから押し出し2軸延伸して得られたフィルムや、これらの樹脂に白色無機顔料を混合し、2軸延伸した不透明フィルムのほか、上質紙、中質紙、ロール紙、再生紙、塗工紙等のパルプ繊維から製造されたものが使用できる。パルプ繊維からなる支持体は画像の均一性を良くするため、あらかじめ塗工層を設けた後、感熱層を塗工することが望ましい。

【0011】本発明の感熱発色層は、無色又は淡色の電子供与性ロイコ染料、加熱により該ロイコ染料を発色させる有機酸性物質および接着剤を主成分として含有するほか、必要に応じて架橋剤、顔料、熱可塑性物質を添加した感熱発色層塗料を塗工することにより設けることができる。感熱発色層の塗工量は、発色感度、発色濃度の点で一般に3～15 g/m²が好ましい。塗工方法はエアナイフ方式、メイヤーバー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式等の従来から当業者で使用されている方式を利用することができる。また感熱発色層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより塗工性を高め、記録濃度、感度を向上させることができる。

【0012】発色性染料としては、顕色剤と加熱下に反応して発色することができる無色又は淡色の電子供与性ロイコ染料が用いられる。本発明に用いられる発色性染料は、例えば、2, 2ビス〔4-〔6'-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-3'-メチルスピロ（フタリド-3, 9'-キサンテン）-2'-イルアミド〕フェニル〕プロパン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-メチル-N-シクロヘキシル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-クロロアニリノフルオラン、3-〔N-エチル-N-（p-メチルフェニル）アミノ〕-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（メタトリフルオロメチル）アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-エチル-N-イソペンチル）

アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-

（N, Nジブチル）アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のフルオラン系染料の少なくとも1員からなるものである。

【0013】本発明に用いられる顕色剤は、発色性染料と加熱下に反応してこれを発色させることのできる電子受容性有機酸性物質からなるものである。このような顕色剤は、常温以上、好ましくは70℃以上で液化または気化して、上記発色性染料と反応してこれらが発色させるものである。顕色剤は発色濃度を最高とするため、通常、発色性染料1重量部に対し1～5重量部、好ましくは1.5～3重量部の割合で混合使用される。

【0014】顕色剤は、例えば、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-クロロフェノール）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2-メチルフェノール）、4, 4'-イソプロピリデンビス（2, 6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-sec-ブチリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェニルキンド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、および3, 4-ジヒドロキシフェニル-p-トリルスルホンなどから選ばれた少なくとも1員からなるものである。

【0015】本発明において、感熱発色層に含まれる接着剤は水溶性樹脂及び水分散性樹脂のいずれも使用可能である。例えば、ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、キトサン、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂、スチレン-無水マレイン酸共重合樹脂、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合樹脂、イソプロピレン-無水マレイン酸共重合樹脂等の水溶性樹脂、および、酢酸ビニルエマルジョン、アクリル酸エステル共重合エマルジョン、メタクリル酸エステル共重合エマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリ塩化ビニルエマルジョン、SBRラテックス、MBRラテックス等の乳化物で最低造膜温度が20℃以下の造膜性の良好な水分散性樹脂を単

独又は混合して使用することができる。

【0016】しかし、前記発色性染料および顔色剤の各分散液と混合したときに混合液が発色したり、凝集したり、あるいは高粘度になったりしないことが必要であり、また形成された感熱記録層皮膜が強靱であること、減感作用がないことが必要である。感熱発色層中の接着剤の配合量は感熱発色層の固形分に対し8～20重量%が望ましく、8重量%未満では塗膜強度が低い欠点があるし、20重量%を越すと感度が低下する問題がある。

【0017】また感熱発色層の耐水性を向上させるためには、樹脂を硬化させるための架橋剤を使用することができる。例えば、グリオキサール、ジアルデヒド澱粉等のジアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、グリセリングリシジルエーテル等のジグリシジル系化合物、ジメチロールウレ化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物、並びに過硫酸アンモニウムや塩化第二鉄、および塩化マグネシウム、四ホウ酸ソーダ、四ホウ酸カリウム等の無機化合物又はホウ酸、ホウ酸トリエステル、ホウ素系ポリマーを感熱発色層の固形分に対し1～10重量%の範囲で用いることができる。

【0018】顔料は、感熱発色層の白色度向上、画像の均一性向上のため、白色度が高く、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子顔料を使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料、並びに、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機顔料が使用できる。顔料の配合量は、発色濃度を低下させないため、感熱発色層の固形分に対して40重量%以下が望ましい。

【0019】熱可塑性物質としては、例えば、ステアリン酸アミド、ステアリン酸ビスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド、ベヘニン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類（または滑剤）、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジブチルエステル、テレフタル酸ジベンジルエステル、イソフタル酸ジブチルエステル、1-ヒドロキシナフトエ酸フェニルエステル、1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ジフェノキシエタン、1-フェノキシ-2-(4-メチルフェノキシ)エタン、炭酸ジフェニル、p-ベンジルビフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリ

ス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 4-ジ-tert-ブチル-3-メチルフェノール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のヒンダードフェノール類、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、および2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン等の増感剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等がある。

【0020】熱可塑性物質は、一般に顔色剤1重量部に対して4重量部以下の割合で感熱発色層にふくまれていることが好ましい。更に、感熱発色層塗料のヌレを良くしハジキをなくすため、アセチレングリコール、ジアルキルスルホコハク酸塩等のヌレ性向上剤や顔料の分散剤、消泡剤、蛍光染料、着色顔料等を添加することができる。

【0021】本発明の感熱記録体には光沢層と感熱発色層との密着性、光沢層塗工、硬化時の地発色防止等の点から感熱発色層と光沢層の間に中間層を設けることは有効である。この場合、感熱発色層上に水溶性及び/又は水分散性樹脂、顔料、滑剤及び架橋剤を主成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が $1.0\sim 5.0\text{ g/m}^2$ となるように塗工して得ることができる。塗工量が 1.0 g/m^2 未満であれば塗膜が均一に形成されないため、ピンホールや塗工欠陥が存在し、画質、表面性を低下させる原因となる。塗工量が 5.0 g/m^2 を越すと感度が低下し、印字濃度が薄くなる欠点がある。塗工方式は感熱発色層の塗工に利用した方法と同様な方法が利用できる。

【0022】また中間層の表面をスーパーカレンダー、グロスカレンダー、マシンカレンダー等により平滑化処理を行うことにより、光沢層の塗工性を高め、記録濃度、感度、光沢を向上させることができる。中間層の樹脂は、中間層固形分に対し20～80重量%、顔料は20～80重量%の範囲が良好であり、樹脂の配合比が80重量%を越すと記録時にスティックが発生する問題がある。また、樹脂の配合比が20%重量未満では、塗膜のバリアー性が低く地発色が起きる塗料では、塗料の浸透防止能力が不足し、また感熱発色層と光沢層の密着性の改善効果も減少する。

【0023】本発明の光沢層を形成する内側塗工層としては、電子線照射により硬化する不飽和有機化合物を主成分として含有する塗料を乾燥後の塗工量が $1.0\sim 10.0\text{ g/m}^2$ となるように塗工して得ることができる。塗工量が 10.0 g/m^2 を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やすことで対処しても、印字濃度が低くなる欠点がある。塗工量が 1.0 g/m^2 未満では、内側塗工層塗料に要求される白色顔料を高配合した外側塗工層の成型面からの剥離、及び感熱発色層又は中間層との接着を十分に達成することが難しい。

【0024】本発明の光沢層を形成する内側塗工層塗料層に使用される電子線照射により硬化する不飽和有機化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリルあるいはその誘導体、スチレンあるいはその誘導体、アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、ε-カプロラクトン付加物のアクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンエピクロロヒドリン変性ビスフェノールAジアクリレート、ジシクロヘキシルアクリレート、エピクロロヒドリン変性ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ化リン酸アクリレート、ポリブタジエンアクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアネート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタジエンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及びネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート等を1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【0025】本発明の光沢層を形成する内側塗工層塗料に配合される白色顔料は、光沢層の硬度、白色度向上、印字障害、走行不良減少のため、白色度が高く、平均粒径が5μm以下の微粒子顔料を使用することができる。例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、焼成クレー、シリカ、ケイソウ土、合成ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、表面処理された炭酸カルシウムやシリカなどの無機顔料、並びに、尿素ホルマリン樹脂、スチレン-メタクリル酸共重合樹脂、ポリスチレン樹脂等の有機顔料が使用できる。

【0026】前記白色顔料を電子線照射により硬化する不飽和有機化合物に分散するには、スリーロールミル、ツーロールミル、カウレスディゾルバー、ホモミキサー、サンドグライNDER、ペイントコンディショナー及

び超音波分散機等を使用することができる。また内側塗工層塗料の塗工方法はオフセットグラビア方式、エアナイフ方式、メイヤーバー方式、ブレード方式、リバースロール方式、スリットダイ方式等の従来から当業者で使用されている方式を利用することができる。

【0027】本発明の光沢層を形成する外側塗工層としては、非反応性の滑剤として炭素数14以上のアルキル基を有するアルキルリン酸エステル又はその塩類の少なくとも1種を含有し、白色顔料（A）と電子線照射により硬化し得る不飽和有機化合物（B）とをA/Bの重量比で40/60～95/5の割合で主成分として含有する塗料を、乾燥後の塗工量が1.0～10.0g/m²となるように塗工して得ることができる。塗工量が10.0g/m²を越すと感度が低下し、感熱発色層の塗工量を増やすことで対処しても、印字濃度が低くなる欠点がある。塗工量が1.0g/m²未満では、硬化後成型面からの剥離性が劣ることに加え、高い写像性、光沢度を得ることが難しい。

【0028】使用する滑剤の配合量は（A+B）100重量部に対して1～10重量部が望ましく、1重量部未満では高湿度環境において走行不良を生じ、10重量部を越すと塗膜の硬化性が低下し問題である。滑剤としてはアルキル基の炭素数が14未満では、配合量を増やすことで対処しても、高湿度環境において走行不良に効果がない。塩類としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、炭素数が1～20までの第1アミン、第2アミン、第3アミンのアミン塩等を挙げることができる。白色顔料の配合量は、硬化塗膜の硬度を上げる点からできるだけ多い方が好ましいが、成型面からの良好な剥離性、硬化塗膜の高い表面性を得るために、A/Bの重量比で95/5以下が好ましい。また所望の硬度を得るためにはA/Bの重量比で40/60以上が望ましい。

【0029】本発明の光沢層を形成する外側塗工層塗料に配合される白色顔料は、内側塗工層塗料に使用したものの中から適宜選択して使用することができる。本発明の光沢層を形成する外側塗工層塗料に配合される電子線によって硬化する不飽和有機化合物としては、エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレート系モノマーあるいはオリゴマー等を1種又は2種以上を混合して使用することができ、必要な強靱性を得るためにはオリゴマーを主成分とする配合が望ましい。

【0030】エチレン性不飽和結合を1つ以上有するアクリレートあるいはメタクリレートオリゴマーとしては、例えばウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、ブタジエン変性アクリレートオリゴマー等を1種または2種以上を混合して使用してよい。以上のエチレン性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマーに白色顔料を分散させた塗料の粘度が高い場合は、有機溶剤で希釈したものを塗工後乾燥させ、

あるいは取扱いを容易にするためエマルジョン化したもの、また水溶性を有する場合は水で希釈したものに置き換えて使用し、塗工後乾燥させ、その後電子線により硬化させることは有効である。

【0031】本発明の電子線により硬化する組成物中にこれらの組成物に可溶な重合体を加えてもよいが、重合体の配合量が多過ぎると塗膜の硬化性が低下し、耐傷性、耐有機溶剤性等の点から好ましくない。

【0032】非反応性の他の滑剤として、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等のワックス類、ラウリルスルホン酸エステル、オレインスルホン酸エステル、ステアリルスルホン酸エステル等のアルキルスルホン酸エステルおよびアルカリ金属塩、又はアミン塩、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル、モノラウリル酸ジグリセリル、ジラウリル酸ジグリセリル、モノラウリル酸テトラグリセリル、モノラウリル酸ヘキサグリセリル、モノラウリル酸デカグリセリル等のポリグリセリン脂肪酸エステル、ジメチルポリシロキサン及びその各種変性物等を、減感作用、消色作用、地発色作用のないものを選択することにより、硬化性の低下が問題とならない範囲で少量混合して使用することも可能である。

【0033】本発明の電子線硬化性光沢層を形成する外側塗工層と内側塗工層を圧着した後、電子線照射により硬化、一体化する方法として、高平滑な成型面上に塗工した外側塗工層と感熱発色層又は中間層上に塗工した内側塗工層を圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは成型面側から電子線を照射して硬化させる方法と、高平滑な成型面上に塗工した外側塗工層上に直接内側塗工層塗料を塗工して、その後感熱発色層又は中間層と圧着させ、感熱記録体の反対面からあるいは成型面側から電子

線を照射して硬化させる方法がある。後者の方法は、内側塗工層塗料の粘度が高く外側塗工層塗料への浸透が少なければ、前者の方法と同様に実施できる。

【0034】上述のようにして形成される光沢層の表面は高平滑性を有し、高い光沢と写像性を示すが、具体的にはJIS-Z-8714で規定される75度光沢が80%以上であること、またJIS-K-7105で規定される像鮮鋭度のうち光学くしの幅2mmを使用した時の値を写像性の尺度にした場合、80%以上、好ましくは90%の値を示すことが望ましい。

【0035】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。なお、特に断わらない限り、部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0036】実施例1

市販の合成紙（王子油化合成紙製、商標：ユポFPG-80）の片面上に次に示す感熱発色層塗料を乾燥後の塗工量が 5.5 g/m^2 となるようにバー塗工方式で塗工し、その上に中間層塗料を乾燥後の塗工量が 1.5 g/m^2 になるように塗工後、更にその上に光沢層を形成する内側塗工層塗料を 3.0 g/m^2 塗工し内側塗工層を形成し、これとは別に $75\text{ }\mu\text{m}$ PETフィルム（東レ製、商標：ルミラーT）上に外側塗工層塗料を乾燥後の塗工量が 3.0 g/m^2 になるように塗工し外側塗工層を形成し、該外側塗工層と該内側塗工層を圧着させ、外側塗工層と内側塗工層からなる光沢層を形成し、PETフィルム側からエレクトロンカーテン型電子線加速器（ESI社製）により加速電圧175KV、PETフィルム下の吸収線量 3.0 Mrad の電子線を照射して光沢層を硬化、一体化させ、硬化後PETフィルムを光沢層から剥離して感熱記録体を得た。

【0037】・感熱発色層の塗料調整

A液（感熱発色性染料分散液）

3-（N、N-ジブチル）アミノ-6-メチル	
-7-アニリノフルオラン	20部
10%ポリビニールアルコール水溶液	20部
水	10部

B液（顕色剤分散液）

4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン	50部
10%ポリビニールアルコール水溶液	50部
水	25部

A液、B液をそれぞれ別々にウルトラビスコミルで分散、粉碎し、平均粒径が $1.0\pm 0.3\text{ }\mu\text{m}$ となるように調整した。A液 30部、B液 90部、60%炭酸カルシウムスラリー52部、10%ポリビニールアルコール水溶液 40部、SBRラテックス（固形分50%、

・中間層塗料（固形分15%）

60%カオリナイトクレー（平均粒径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ ）分散液	42部
---	-----

旭化成、商標：L-1537） 28部、ステアリン酸アミド（固形分26.5%、中京油脂製、商標：セロゾールA-877） 11部、水82部を混合し、感熱発色層塗料とした。

【0038】

カルボン酸変性ポリビニルアルコール水溶液 (固形分10%)	
(日本合成化学(株)製、商標: ゴーセナールT-330)	200部
アクリルエマルジョン	
(固形分40%、日本触媒(株)製、商標: SC-2250)	100部
ジメチロール尿素溶液	
(固形分30%、昭和電工(株)製、商標: J-001)	33部
40%ステアリン酸亜鉛分散液 (平均粒径0.9 μ m)	
(中京油脂(株)製、商標: ハイミクロンF-930)	13部
水	279部

を混合し、中間層塗料とした。

【0039】

・光沢層外側塗工層塗料

1級カオリン	
(エンゲルハート製、商標: UW-90)	65部
ウレタンアクリレートエマルジョン	
(固形分47%、東亜合成化学製、商標: UE-7130)	70部
ミリスチルリン酸エステルカリウム塩	2部
水	52部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

【0040】

・光沢層内側塗工層塗料

ウレタンアクリレートオリゴマー	
(荒川化学製、商標: BS550)	70部
トリメチロールプロパントリアクリレート	30部

を混合し、光沢層内側塗工層塗料とした。なお、光沢層を設ける前に、反対面にバック層塗料を乾燥後の塗工量が1.5g/m²となるようにバー塗工方式で塗工した

後、スーパーカレンダーで平滑処理を行った。

【0041】

・バック層塗料

ポリスチレンスルホン酸ソーダ (固形分33%)	
(三洋化成製、商標: ケミスタットSA-9)	30部
SBRラテックス (固形分50%)	
(日本合成ゴム製、商標: O528)	70部
10%酸化澱粉水溶液	
(王子コーンスターチ製、商標: エースA)	150部
60%カオリナイトクレースラリー	67部
水	83部

を混合し、バック層塗料とした。

【0042】実施例2

実施例1の光沢層外側塗工層塗料において、ミリスチルリン酸エステルカリウム塩の代わりに同量のセチルリン酸エステルカリウム塩を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例3

実施例1の光沢層外側塗工層塗料において、ミリスチル

リン酸エステルカリウム塩の代わりに同量のステアリンリン酸エステルカリウム塩を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

実施例4

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更したものを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

・光沢層外側塗工層塗料

炭酸カルシウム	
(備北粉化工業製、商標: ライトンA)	67部
ウレタンアクリレートオリゴマー	
(ダイセルUCB製、商標: EB294)	30部
ミリスチルリン酸エステル	2部
トルエン	90部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

【0043】実施例5

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料を以下に変更したものを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱

記録体を得た。

1級カオリン (エンゲルハード製、商標：UW-90)	64部
ウレタンアクリレートエマルジョン (固形分40%、第1工業製薬製、商標：WE-301)	80部
ステアリルリン酸エステルカリウム塩	2部
ポリシロキサン (固形分33%、東レダウコーニングシリコーン製)	6部
水	37部

を混合し、光沢層外側塗工層塗料とした。

【0044】比較例1

実施例1において、光沢層外側塗工層塗料にミリスチルリン酸エステルカリウム塩を含有していない以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

比較例2

実施例1の光沢層外側塗工層塗料において、ミリスチルリン酸エステルカリウム塩の代りに同量のラウリルリン酸エステルカリウム塩を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

比較例3

実施例1の光沢層外側塗工層塗料において、ミリスチルリン酸エステルカリウム塩を除き、滑剤としてはポリシロキサン6部を使用した以外は実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0045】実施例1～5、比較例1～3で得られた110mm幅の感熱記録体を20℃65%RHの環境条件下で2時間調湿した後、市販の感熱プリンター（ソニー製、商標：UP-860）で記録を行った場合の画質、印字障害、走行不良を以下に

【0046】(1)画質

記録物について、各5枚を視覚により、鮮明さ、コントラスト、画像の濃度ムラ等を判断し、5段階に評価した（○：良好、○～△：やや良好、△：普通、△～×：やや不良、×：不良）。

(2)印字障害

記録物について、各5枚を視覚により、感熱記録ヘッドの走行跡、削り粕に由来する印字障害を判断し、5段階に評価した（○：良好、○～△：やや良好、△：普通、△～×：やや不良、×：不良）。

(3)走行不良

記録物について、各5枚を視覚により、走行長さ、横筋状の記録ムラを判断し、5段階に評価した（○：良好、○～△：やや良好、△：普通、△～×：やや不良、×：不良）。

【0047】結果は表1に示す通りであり、実施例1～5のものは高湿度環境条件においても画質が良好で、優れたプリント特性を示したのに対し、比較例1～3では、程度に差はあるがいずれかで実施例1～5より劣った。

【表1】

No.	光沢度 (%)	写像性 (%)	画質	印字 障害	走行 不良
実施例 1	93	94	○	○	○
実施例 2	92	94	○	○	○
実施例 3	93	94	○	○	○
実施例 4	91	95	○	○	○
実施例 5	92	95	○	○	○
比較例 1	93	94	○	×	×
比較例 2	92	94	○	×	×
比較例 3	92	94	○	×	×

【発明の効果】表1から明らかなように、本発明の感熱記録体は、画質が良好で高い光沢と写像性を有する記録

画像が得られことに加えて優れたプリント特性を示すものであり、実用上極めて有用なものである。